

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10/500111

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年12月28日

出願番号

Application Number:

特願2001-400090

[ST.10/C]:

[JP2001-400090]

出願人

Applicant(s):

日本製紙株式会社

REC'D 21 FEB 2003

WIPO

PCT

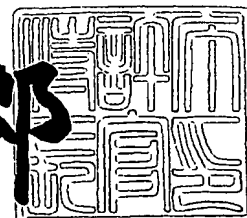
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3004140

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA-W0114CT

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2-8-1 日本製紙株式会社 化
 成品開発研究所内

 【氏名】 高本 直輔

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2-8-1 日本製紙株式会社 化
 成品開発研究所内

 【氏名】 吉岡 英敏

【特許出願人】

 【識別番号】 000183484

 【住所又は居所】 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号

 【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074572

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河澄 和夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012553

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9704982

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 バインダー樹脂組成物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンを共重合して得られた、示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が115～165℃のプロピレン系ランダム共重合体を熱減成後、あるいは熱減成せずに直接 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物を0.1～20重量%グラフトした後、塩素含有率が10～40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が30000～220000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体であることを特徴とするバインダー樹脂。

【請求項2】 請求項1記載のバインダー樹脂と有機溶剤からなることを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【請求項3】 さらに安定剤としてエポキシ化合物を添加してなる請求項2記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項4】 メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンを共重合して得られた、示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が115～165℃のプロピレン系ランダム共重合体を熱減成後、あるいは熱減成せずに直接 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物を0.1～20重量%グラフトした後、塩素含有率が10～40重量%まで塩素化する請求項1記載のバインダー樹脂の製造方法。

【請求項5】 プロピレン系ランダム共重合体の示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が115～135℃である請求項1記載のバインダー樹脂。

【請求項6】 請求項5記載のバインダー樹脂と有機溶剤からなることを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【請求項7】 さらに安定剤としてエポキシ化合物を添加してなる請求項6記載のバインダー樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン系成型物を塗装する場合に用いられるバインダー樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチックは、軽量、防錆、デザインの自由度が広い等多くの利点があるため、近年、自動車部品、電気部品、建築資材等の材料として広く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く成形性・耐薬品性・耐熱性・耐水性・良好な電気特性など多くの優れた性質を有するため、工業材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸びも期待されている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は極性を有する合成樹脂と異なり、非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が困難であるという欠点も持ち合わせている。

【0003】

塗装や接着の前処理として、成形物の表面をプラズマ処理やガス炎処理し活性化する方法、あるいは、塩素化ポリオレフィンを主成分としたプライマー（下塗り剤）を塗装すると言った方法が採られている。

【0004】

自動車のポリプロピレンバンパー塗装においては、例えば、特開昭57-36128号公報、特公昭63-36624号公報に塩素化変性ポリオレフィンを主成分としたプライマー組成物が開示されている。

【0005】

これら塩素化物からなるプライマーはこれまでのポリオレフィンに対する付着性は優れるものの、最近では素材の高剛性化、低温焼き付けに伴い付着性が十分得られない素材も現れ、従来の塩素化ポリオレフィン系樹脂では十分対応できていない。

【0006】

上記のように一部の素材に対しては、従来の塩素化ポリオレフィン樹脂またはその誘導体では強い接着力を得られていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

これまでに提案されている上記プライマー組成物等は、チーグラ-ナッタ触媒を重合触媒として用いて製造したアイソタクチックポリプロピレン (IPP) を塩素化した、塩素化アイソタクチックポリプロピレンを主成分としたものであった。近年、ポリオレフィンの重合触媒としてメタロセン化合物が開発され、特開 2001-206914 などにはメタロセン化合物を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の重合例が開示されている。この重合体はこれまでのチーグラ-ナッタ触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体よりも分子量分布が狭い、任意に分子量制御が可能、融点・ガラス転移点が低いといった特徴があり、樹脂成型物とした場合には透明性に優れるため、今後発展の期待できる樹脂である。

【0008】

メタロセン触媒を使用した一つの利用方法として、特許第3045498号にはメタロセン触媒を重合触媒として製造したシンジオタクチックポリプロピレン (SPP) の塩素化物を使用したプライマーの例が開示されている。SPPは結晶性がないためアイソタクチックポリプロピレン (IPP) に比べ溶剤溶解性が優れている。しかしながら、この塩素化物は素材がアイソタクチックポリプロピレンを用いた成型物或いはフィルムの場合、素材に対する付着性が十分でないといった欠点を持っている。

【0009】

本発明は、溶剤溶解性に優れ、かつアイソタクチックポリプロピレン系素材に対し、低温焼き付けにおいても付着性の良好なバインダー樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合して得られた、示差走査型熱量計 (DSC) による融点 (T_m) が115~165℃のプロピレン系ランダム共重合体を熱減成後、あるいは熱減成せずに直接 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物を0.1~20重量%グラフトした後、塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が30000~220000である

カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体であることを特徴とするバインダー樹脂により上記問題点を解決するに至った。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の原料であるポリオレフィン樹脂は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて製造したプロピレン系ランダム共重合体である。アイソタクチックポリプロピレン（IPP）、あるいは、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて製造した、プロピレン系 α -オレフィン共重合体などを単独又は2種以上混合して使用できる。

【0012】

プロピレン系ランダム共重合体は、主成分であるプロピレンと、コモノマーである、エチレン及び炭素数4以上のオレフィンからなる群の少なくとも1種が重合された、示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）が、115～165℃、好ましくは115～135℃の低融点プロピレン系ランダム共重合体である。尚、本発明におけるDSCによる T_m の測定方法は、セイコー社製DSC測定装置を用い、試料（約5mg）を採り200℃で5分間融解後、40℃まで10℃/minの速度で降温して結晶化した後に、更に10℃/minで200℃まで昇温して融解したときの融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

【0013】

炭素数4以上のオレフィンの例としては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。

【0014】

ここで使用されるメタロセン触媒とは、公知のものが使用できるが、具体的には以下に述べる成分（A）、（B）及び必要に応じて使用する（C）を組み合わせ得られる触媒が望ましい。

成分（A）；共役五員環配位子を少なくとも一個を有する周期律表4～6族の遷移金属化合物であるメタロセン錯体。

成分（B）；化合物（B）とメタロセン錯体（A）を反応させることにより、該メタロセン錯体（A）を活性化することの出来る助触媒（イオン交換性層状ケイ

酸塩)。

成分 (C) ; 有機アルミニウム化合物。

【 0 0 1 5 】

メタロセン触媒は、オレフィンの重合に際し、従来のチーグラー・ナッタ触媒と比較して、分子量分布が狭い、ランダム共重合性に優れ組成分布が狭い、共重合しうるモノマーの範囲が広いといった特徴がある。

【 0 0 1 6 】

樹脂としては、メタロセン触媒を用いて公知の方法で製造することができる。具体的な樹脂としては、ウインテック (日本ポリケム (株) 製プロピレン系ランダム共重合体の商品名) を用いることができる。

【 0 0 1 7 】

上記プロピレン系ランダム共重合体は、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上350℃以下の温度でラジカル発生剤の存在下で上記樹脂を熱減成したプロピレン系ランダム共重合体、あるいは熱減成しないプロピレン系ランダム共重合体を単独あるいは混合して使用しても構わない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましい。

【 0 0 1 8 】

上記有機過酸化物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1,1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) -3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) -シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート等があげられる。

【 0 0 1 9 】

本発明のバインダー樹脂組成物は上記プロピレン系ランダム共重合体に α , β -

不飽和カルボン酸及び塩素を導入することにより得られるが、その製造は次に挙げる2つの方法により製造可能である。すなわち、熱減成したプロピレン系ランダム共重合体あるいは熱減成しないプロピレン系ランダム共重合体に直接 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させた後、塩素化反応を行う方法(第一の方法)と、塩素化反応を行った後に α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させる方法(第二の方法)である。

【 0 0 2 0 】

以下にその具体的な製造方法を例示する。第一の方法において、まず熱減成したプロピレン系ランダム共重合体あるいは熱減成しないプロピレン系ランダム共重合体に直接 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する方法は、ラジカル発生剤の存在下で上記樹脂を融点以上に加熱溶融して反応させる方法(溶融法)、上記樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱攪拌して反応させる方法(溶液法)等、公知の方法によって行うことが出来る。

【 0 0 2 1 】

溶融法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上350℃以下の温度で短時間で反応させるので、操作が簡単であるという利点がある。

【 0 0 2 2 】

一方、溶液法に於いては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが望ましいが、他にエステル系溶剤、ケトン系溶剤等を一部混合して使用しても差し支えない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましく、上記で記載した化合物が使用可能である。

【 0 0 2 3 】

しかしながら、溶液法の場合は α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合した後、塩素化反応をする場合には上記溶媒からクロロホルム等の塩素化溶媒に置き換える必要があるため、第一の方法では溶融法の方が好ましい。

【0024】

続いて行われる塩素化反応は α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合したプロピレン系ランダム共重合体をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解した後、紫外線を照射しながら、あるいは、上記有機過酸化物の存在下ガス状の塩素を吹き込む事により行われる。

【0025】

第二の方法である塩素化反応を行った後 α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させる方法では、まず、プロピレン系ランダム共重合体をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解し、第一の方法と同様に塩素化反応を行い塩素化プロピレン系ランダム共重合体を製造した後、溶媒をトルエン、キシレン等の溶媒に変更し、次いで α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物を上記有機過酸化物の存在下でグラフト共重合を行う。反応温度は50℃以上、溶媒の沸点以下の温度で実施できる。しかしながら、第二の方法は反応温度が50℃以上100℃以下では、 α , β -不飽和カルボン酸あるいはその無水物のグラフト重合性が低く、また、100℃以上溶剤の沸点以下では塩素化プロピレン系ランダム共重合体が脱塩酸を起こす可能性があり、第二の方法より第一の方法が好ましい。

【0026】

第一の方法において、プロピレン系ランダム共重合体に α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する目的は、本発明のバインダ樹脂組成物をプライマーとして使用した場合に、上塗り塗料との付着性を付与するためである。塩素化ポリオレフィン は 元 来 極 性 は 低 く、そのままではプライマー(下塗り剤)として使用した場合、PP素材との付着性は良好であるが、極性の高い上塗り塗料(例えばポリウレタン塗料、メラミン塗料)との付着性はほとんどない。従って、 α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合することによって塩素化ポリオレフィンの極性を高めることが重要になる。使用できる α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、メサコン酸などが例示できるが、ポリオレフィン樹脂へのグラフト性を考慮すると無水マレイン酸が最も適している。

【 0 0 2 7 】

本発明において、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合によって導入する量は、0.1~20重量%が最適で、好ましくは1~10重量%である。0.1重量%より少ない場合は、得られたプライマー用組成物と上塗り塗料との付着性が十分得られず、20重量%以上だとプライマーとして使用した場合、耐湿性が低下する傾向にある。

【 0 0 2 8 】

カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の塩素含有率は、低いほどポリプロピレン系樹脂への付着性は良くなるが有機溶剤への溶解性が低下し、また、塩素含有率が高くなるとポリプロピレン系樹脂との付着性が低下するため、塩素含有率は10~40重量%、好ましくは15~30重量%が最適である。

【 0 0 2 9 】

さらに得られたカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された、ポリスチレン樹脂を標準とした重量平均分子量は30000~220000であることが好ましい。30000以下では樹脂の凝集力が不足し、220000以上ではスプレー作業性が低下するため好ましくない。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の組成物は通常有機溶剤に溶解して用いる。溶液濃度は用途により適宜選択すればよいが、溶液濃度は高すぎても低すぎても塗工作業性が損なわれるため、樹脂濃度は5~30重量%が好ましい。使用する溶剤はトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が好ましく、他に酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、*n*-ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式系溶剤が使用することができる。さらには、樹脂溶液の保存安定性を高めるために、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル等のプロピレン系グリコールエーテルを単独または2種以上混合して上記溶剤に対し1

～20%添加する事が好ましい。

【0031】

本発明のバインダー樹脂組成物は有機溶剤に溶解させた樹脂組成物である。この樹脂組成物の製造は、反応溶媒であるクロロホルム等の塩素化溶媒を沸点の差を利用して上記溶媒に変換することによって可能である。また、反応の終了した反応液に安定剤としてのエポキシ化合物等を添加した後、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給して固形化し、上記溶剤に溶解しても良い。固形化の方法はすでに知られている公知の方法、例えば押出機の吹出口部分に水中カットペレタイザーを備えたベント付押出機、ベント付き押出機及びストランド状の樹脂をカットするペレタイザー等を使用して実施できる。

【0032】

塩素化ポリオレフィンに紫外線や、高熱にさらされると脱塩酸を伴い劣化する。塩素化ポリオレフィンが脱塩酸により劣化を起こすと、樹脂の着色とともにPP素材への付着性低下等の物性低下をはじめ、遊離する塩酸により作業環境の悪化の引き起こすことから、安定剤の添加は必須である。安定剤として特に好ましいのはエポキシ化合物である。エポキシ化合物は特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましく、エポキシ当量が100から500程度のもので、一分子中のエポキシ基が1個以上有するエポキシ化合物が例示できる。たとえば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油。また、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類。エポキシ化テトラヒドロフタレートに代表されるエポキシ化脂環化合物。ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロルヒドリンを縮合した、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が例示される。また、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテ

ル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物も使用でき、これらを併用して使用してかまわない。

【0033】

本発明にかかるバインダー樹脂組成物はそのままコーティングして用いてもよいが、溶剤、顔料、その他の添加剤を加えて用いてもよい。また、該組成物はそれだけでバランスのとれた塗膜物性を示すが、必要であれば環化ゴム、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂などをさらに添加して用いても差し支えない。

【0034】

【作用】

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の特徴の一つは、従来のチーグラ-・ナッタ触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体よりも融点・ガラス転移点が低いといった特徴がある。したがって、塩素含有率を低くしても溶剤溶解性が良く、さらに、融点が低いことで低温焼き付け時の付着性が良くなったものと考えられる。

【0035】

また、メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の特徴として分子量分布が非常に狭い(M_w / M_n = 約2以下)ことが上げられる。本発明においてはこの塩素化プロピレン系ランダム共重合体の分子量分布が狭いことが、高付着性向上に寄与していることが判明した。即ち、低分子量成分は素材との付着性、耐ガソリン性に不利になり、低分子量成分を多く含んでいるチーグラ-・ナッタ触媒を重合触媒として製造した塩素化プロピレン系ランダム共重合体では耐溶剤性等は不十分である。

【0036】

さらには、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する場合は、有機過酸化物等を使用するため、従来のチーグラ-・ナッタ触媒を重合触

媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体では必ず分子量の低下、即ち低分子量成分が生成するが、メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体ではその生成がほとんどないこともあらたに判明したものである。

【0037】

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体は元来、分子量分布が低く低分子量成分を含まないが、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合時にも低分子量成分が生成せず分子量分布が狭いことが、諸物性に有利に働いていると考えられる。

【0038】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。

【0039】

【実施例-1】

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（日本ポリケム株式会社製 MFR=2.0g/10min $T_m=125^{\circ}\text{C}$ ）をバレル温度 350°C に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、 190°C における溶融粘度が約 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のプロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂500gを攪拌器、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で 190°C に加熱溶解させた。フラスコ内の窒素置換を10分間行った後、攪拌しながら無水マレイン酸25gを約5分かけて投入し、ラジカル発生剤としてジ-*t*-ブチルパーオキシド2gを約30分間かけて滴下した。さらに30分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をガラスライニングされた反応釜に投入し、5Lのクロロホルムを加え、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去した後、トルエン/シクロヘキサン=70/30（重量比）で置換し無水マレイン酸で変性された塩素化プロピレン系ランダム共重合体の20重量%溶液を得た。安定剤とし

てエピコート828（油化シェルエポキシ（株）製）を対樹脂4%添加した。表1に得られた樹脂の塩素含有率、無水マレイン酸のグラフト量、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0040】

得られた樹脂溶液（固形分20%）または、1ヶ月放置した樹脂溶液（固形分20%）100gと二酸化チタン20gをサンドミルで3時間混練した後、N0.4フォードカップで13～15秒/20℃になるようにキシレンで粘度調整を行い、超高剛性ポリプロピレン板（TX-933A，三菱化学（株）製）にエアースプレーガンによって膜厚が約10 μm になるように塗装した。次に、2液硬化型ウレタン塗料を塗装した（膜厚約30 μm ）。80℃で30分乾燥し、室温にて24時間放置し物性評価を行った。プライマー試験結果を表2に示す。

【0041】

〔実施例-2〕

$L/D=34$ 、 $\phi=40\text{mm}$ の二軸押出機に、メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（日本ポリケム株式会社製 MFR=7.0g/10min $T_m=125^\circ\text{C}$ ）500g、無水マレイン酸30g、ジクミルパーオキサイド15gを投入した。滞留時間は10分、バレル温度は180℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、未反応の無水マレイン酸を除去し無水マレイン酸変性プロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂500gをガラスライニングされた反応釜に投入し、5Lのクロロホルムを加え、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン/シクロヘキサン=70/30（重量比）で置換し無水マレイン酸で変性された塩素化プロピレン系ランダム共重合体の20重量%溶液を得た。安定剤としてそれぞれエピオールSB（日本油脂（株）製）を対樹脂4%添加した。表1に得られた樹脂の塩素含有率、無水マレイン酸のグラフト量、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。更に実施例1と同様にプライマー試験を実施した。結果を表2に示す。

【0042】

[比較例-1]

チーグラ-ナッタ触媒を重合触媒として製造したアイソタクチックポリプロピレン (IPP) をバレル温度350℃に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、190℃における溶融粘度が約2000mPa・sのIPPを得た。次にこのIPPをガラスライニングされた反応釜に投入し、5Lのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去した後、トルエン/シクロヘキサン=70/30 (重量比) で置換し塩素化IPPの20重量%溶液を得た。安定剤としてエピコート828 (油化シェルエポキシ (株) 製) を対樹脂4%添加した。表1に得られた樹脂の塩素含有率、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。更に実施例1と同様にプライマー試験を実施した。結果を表2に示す。

【0043】

[比較例-2]

実施例1とまったく同様な操作を行い、塩素含有率が16~34wt%の範囲にある3水準の無水マレイン酸で変性された塩素化IPPを得たが、エポキシ化合物は添加しなかった。表1に得られた樹脂の塩素含有率、重量平均分子量を示す。この樹脂溶液を1ヶ月室温で放置しておいたところ、いずれの樹脂溶液も赤褐色に変色した。製造直後の樹脂溶液及び室温で1ヶ月放置した樹脂溶液について、実施例1と同様にプライマー試験を実施した。結果を表2に示す。

【0044】

【表1】

表1

		塩素 含有率 (wt%)	無水マレイン酸 (wt%) (対塩素化樹脂)	平均分子量 1)			液状
				Mw	Mn	Mw/Mn	
実施例 1	1	16.8	3.9	50800	27800	1.83	良好
	2	19.5	3.5	52400	27600	1.90	良好
	3	26.1	3.3	53000	27400	1.93	良好
実施例 2	1	16.0	5.0	120000	62500	1.92	良好
	2	20.8	5.3	125000	64000	1.95	良好
	3	25.1	5.1	123000	62400	1.97	良好
比較例 1	1	14.2	3.8	測定不能			ゲル状
	2	18.6	3.5	65000	22000	2.95	良好
	3	26.0	3.4	65000	23000	2.83	良好
比較例 2	1	17.6	3.7	60000	27300	2.20	不良 2)
	2	22.6	3.4	60000	27400	2.19	不良 2)
	3	26.5	3.3	60000	27400	2.19	不良 2)

1) Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量、Mw/Mnは分散度を示す

2) 1 ヶ月室温に放置後、赤褐色に変色

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 2

		製造直後			1ヶ月保存後		
		付着性	耐ガソリン性	耐湿性	付着性	耐ガソリン性	耐湿性
実施例 1	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
実施例 2	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
比較例 1	1	実施せず			実施せず		
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	70/100	良好	良好	60/100	不良	不良
比較例 2	1	70/100	不良	不良	70/100	不良	不良
	2	10/100	不良	不良	10/100	不良	不良
	3	0/100	不良	不良	10/100	不良	不良

【0046】

・MFR (Melt Flow Rate)

J I S - K - 6 7 5 8 ポリプロピレン試験方法のメルトフローレート（条件：230℃、加重2.16kgf）により測定した。

・付着性

塗面上に1mm間隔で素地に達する100個の碁盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180° 方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

・耐ガソリン性

塗装板をレギュラーガソリン/エタノール=9/1(v/v)に120分浸漬し塗膜の状態を観察した。

・耐湿性

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬し、塗膜の状態と付着性を調べた。

【0047】

【発明の効果】

表 1 の結果からメタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の塩素化物は、塩素含有率が低くても液状が良好であり、表 2 の結果から、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体はチーグラール・ナッタ触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体の塩素化物より、低温焼き付け時の素材への付着性、耐ガソリン性及び耐湿性も優れることが分かる。これらの結果より、本発明のカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体がバインダー樹脂として有用な樹脂であることが分かる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規なバインダー樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 メタロセン系触媒の共存下にプロピレンと他の α -オレフィンを共重合して得られた、示差走査型熱量 (DSC) による融点 (T_m) が115~165℃のプロピレン系ランダム共重合体を熱減成後、あるいは熱減成せずに直接 α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物を0.1~20重量%グラフトした後、塩素含有率が10~40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が30000~220000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び有機溶剤からなることを特徴とするバインダー樹脂組成物。

特 2001-400090

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-400090
受付番号	50101924653
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 1月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年12月28日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183484]

1. 変更年月日

1993年 4月 7日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都北区王子1丁目4番1号

氏 名

日本製紙株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.